

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-238187

(43)Date of publication of application : 12.09.1995

(51)Int.Cl.

C08L 7/00
B60C 1/00
C08F 8/04
C08K 3/04
C08K 5/00
C08K 5/01
C08L 9/06

(21)Application number : 06-052504

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.02.1994

(72)Inventor : NAKAFUTAMI YASUNOBU
YAMADA HARUO

(54) RUBBER COMPOSITION FOR TIRE TREAD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide excellent fuel saving, gripping properties of tires and other properties and, further, to improve moldability and abrasion resistance by using particular rubber and natural rubber in combination.

CONSTITUTION: A rubber compsn. for a tire tread, comprises the component [A] to [D] as shown below. Component [A] is 100 pts.wt. raw material rubber comprising 70 to 5wt.% natural rubber and 30 to 95wt.% selectively and partially hydrogenated rubber satisfying the following requirements (a) to (e): (a) A styrene-butadiene copolymer having a butadiene content of 97 to 75wt.%, a styrene content of 3 to 25wt.% and a vinyl bond content in butadiene moiety of 20 to 60% is partially hydrogenated to (b) a total degree of hydrogenation in butadiene moiety of 5 to 50wt.%, a hydrogenated vinyl bond content of 5 to 50%, a hydrogenated 1,4-bond content of not more than 15wt.%, and a 1,4-bond content of 80 to 20wt.% to prepare a rubber having (c) a mol.wt. distribution of 1 to 10, (d) a glass transition point of -95 to -40° C, and (e) a Mooney viscosity of 30 to 150. Component [B] is 55 to 80 pts.wt. carbon black having a nitrogen absorption specific surface area of 40 to 150m²/g and a DBP oil absorption of 70 to 180ml/100g. Component [C] is 5 to 40 pts.wt. process oil and component [D] is 0.1 to 10 pts.wt. vulcanizing agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-238187

(43) 公開日 平成7年(1995)9月12日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 7/00	L B D			
B 6 0 C 1/00		A 7615-3D		
C 0 8 F 8/04	M G B			
C 0 8 K 3/04	K C T			
5/00	K C Y			

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-52504

(22) 出願日 平成6年(1994)2月28日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 仲二見 泰伸

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 山田 春夫

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 野崎 鎮也

(54) 【発明の名称】 タイヤトレッド用ゴム組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 ブタジエン含量が97～75wt%、スチレン含量が3～25wt%からなり、ブタジエン部のビニル結合含量が20～60%のスチレン-ブタジエン共重合体を、ブタジエン部の全水添率が5～50%で、水添ビニル結合含量が5～50wt%、水添1,4結合含量が15wt%以下であって、かつ1,4結合含量が80～20wt%となるようにブタジエン部二重結合を選択的に部分水添した水添ゴムを30～95重量%、天然ゴムを75～5重量%からなる原料ゴム100重量部、窒素吸着比表面積が40～150m²/g、かつDBP吸油量が70～180ml/100gのカーボンブラックを55～80重量部、プロセスオイルを5～40重量部、加硫剤を0.1～10重量部よりなるタイヤトレッド用ゴム組成物。

【効果】 省燃費特性、低発熱性、グリップ特性に極めて優れ、加工性、耐摩耗性、低温特性が改良された。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記 (a) ~ (e) の条件を満たす選択部分水添ゴム30~95重量%と天然ゴム70~5重量%とからなる原料ゴム100重量部、(a) ブタジエン含量が97~75wt%、スチレン含量が3~25wt%であり、ブタジエン部のビニル結合含量が20~60%のスチレン-ブタジエン共重合体を、(b) ブタジエン部の全水添率が5~50%で、水添ビニル結合含量が5~50wt%であり、水添1,4結合含量が15wt%以下であって、かつ1,4結合含量が80~20wt%となるようにブタジエン部二重結合を選択的に部分水添し、(c) 分子量分布 (M_w/M_n) が1~10、

(d) ガラス転移点が $-95 \sim -40^\circ\text{C}$ 、(e) ムーニー粘度 ML_{1+4} (100°C) が30~150である、

(B) 窒素吸着比表面積が $40 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ で、DBP吸油量が $70 \sim 180 \text{ ml}/100 \text{ g}$ のカーボンブラック55~80重量部、

(C) プロセスオイル5~40重量部、及び

(D) 加硫剤0.1~10重量部

よりなるタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項2】 選択部分水添ゴムが、チタンの有機金属化合物を主成分とする水添触媒の存在下で選択部分水添されたものである請求項1記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項3】 選択部分水添ゴムが、主鎖中にスズ化合物によりカップリングした分子構造を有する請求項1又は2記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、省燃費性、低発熱性、グリップ特性の物性バランスに極めて優れ、加工性、耐磨耗性、低温特性が改良されている選択かつ部分的に水素添加（以下水添と略す）した共重合体のゴム組成物に関する。更に詳しくは特定のスチレン-ブタジエン共重合体を選択部分水添してなる特定構造の選択部分水添重合体を含むタイヤトレッド用ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、環境保護問題から省エネルギーにつながる燃費効率の高いタイヤを要望する声が強まっている。更に、今後排気ガスのない電気自動車の普及も拡大することが予想される。これらの車には運転の安全性に必要なグリップ性能を高い水準で維持しながら、転がり抵抗を大幅に低減させ燃費効率を改善させたタイヤが求められている。

【0003】かかる要望のもとに従来より、自動車用タイヤに対して、省燃費性の面から転がり抵抗の低減、自動車の安全性の面からは操縦安定性及びウェット・スキッド性（湿潤路面での制動性能）の向上、タイヤの生産性の面では加工性の改良による品質の向上が図られてきたが、次に示すようにこれらの特性は互いに相反する傾

向が強く、全ての特性を向上することはかなり困難であった。

【0004】タイヤのウェット・スキッド性を保持しつつ、転がり抵抗を低減させる方法として、タイヤの軽量化、タイヤ構造の最適化、トレッドパターンの改良、タイヤトレッドに使用するゴム配合物の改良等の方法が試みられている。これらの中で、タイヤトレッドに使用するゴム配合物を改良して、転がり抵抗を低減する方法としては、ヒステリシスロスの少ない原料ゴムを使用する方法、粒径の大きいカーボンブラックを使用する方法、カーボンブラック及びオイルの量を減らす方法等が提案されている。

【0005】トレッドに使用するポリマーの転がり抵抗とウェット・スキッド特性を改良する方法としては、例えば特開昭54-62248号公報にはガラス転移点

(T_g) が -50°C 以上、スチレン含有率が20~40%でブタジエン部分のビニル結合含量が50~80%であるスチレン-ブタジエン共重合体を使用する方法が示されている。しかし、このような重合体を用いた場合、タイヤの転がり抵抗とウェット・スキッド特性のバランスはある程度改善されるが、比較的分子量の高い重合体であるため、ゴム配合物の加工性が低下してしまう傾向にある。

【0006】また、特開昭59-117514号公報に示されるような重合体鎖の末端に、ベンゾフェノン類を付加させた共役ジエン重合体も転がり抵抗の改良はみられるが、ベンゾフェノン類を付加していない重合体に比べて配合物のムーニー粘度が高くなり、加工性が低下している。

【0007】更に、転がり抵抗性能を保持しつつ上記のような重合体の加工性上の問題点を解決する試みとしては、特公昭49-36957号公報に示される分岐重合体及びそれと類似した特開昭57-55912号公報や特開昭58-168611号公報に開示された特定構造の分岐重合体を使用する方法がある。しかし、これらの分岐成分を有する重合体を用いたゴム組成物においても、スチレン-ブタジエン共重合体単独の場合、高速での押出加工時に押出成型物の表面の肌が荒れるという問題があり、そのために天然ゴムないしは合成ポリイソプレンゴムをブレンドする改良方法（特開昭60-9443号公報）が提案されている。

【0008】このような分岐状のスチレン-ブタジエン共重合体を天然ゴム系のゴムとブレンドして使用する場合には、分岐状の重合体の有する性能上の特徴を保持しつつ加工性が改良されることが望ましい。しかし、スズ化合物によって分岐された重合体分子を含有する場合、天然ゴムとのブレンド組成物にすると、転がり抵抗性能に対応する $50 \sim 70^\circ\text{C}$ における反発弾性が、分岐状重合体単独の組成物に比べて悪化する傾向にある。この傾向は分岐成分を多く含む場合において大きく、スズによ

って改良された分岐状重合体の性能が必ずしも発現されないという状況にあった。

【0009】一方、スチレンーブタジエン共重合体を部分水添して得られる重合体を用いた例では耐熱老化性、反発弾性の優れる油展ゴムの製法に関する提案（特公昭46-29020号公報）がなされている。しかし、従来の鉄、ニッケル、コバルトの有機化合物を主成分とする触媒では、ビニル結合を優先的に選択して部分水添することは困難で、ビニル結合をある程度高く水添するには、1, 4結合をも高く水添する必要がある。また、この方法は結晶性の共重合体を発生し目的とする反発弾性、耐熱老化性を改良すると逆に好ましくない硬度の著しい上昇、あるいは低発熱性の悪化をきたすものでしかなかった。

【0010】更に、分子量分布がポリモーダルな共重合体を水添し耐老化性と加工性を改良する提案（特開昭60-252643号公報）や、官能基を有するジエン系共重合体を水添し耐老化性、低発熱性、耐摩耗性を改良する提案（特開昭62-283105号公報）や、分岐状水添ジエン系重合体と官能基含有直鎖状水添ジエン系重合体を組み合わせ、耐老化性、低発熱性、耐摩耗性、加工性、ペイン効果を改良する方法（特開昭63-41547号公報）が提案されている。しかし、これらは耐老化性、低発熱性等が向上しているものの、タイヤにとって重要であり、相反する性質である省燃費特性とグリップ特性等の総合的な物性バランスにおいては十分な性能が達成されていない。

【0011】その他、ジエン系重合体の側鎖成分（ブタジエン重合体においてはビニル結合部分）のみを選択的に水添する方法も提案され、耐オゾン性、酸化安定性を有する選択水添ジエン重合体を得る方法も知られている（特公昭62-26322号公報）。しかしこの方法による重合体は確かに耐熱老化性あるいは反発弾性の若干の向上はあるものの、不十分であり硬度、モジュラスに至っては全く改良がみられないものであった。

【0012】これに対し、ビニル結合を選択的に部分水添することにより、高モジュラス、反発弾性、低発熱性、耐熱老化性に優れた選択部分水添重合体組成物（特開平4-227648号公報）が提案された。しかし、オイル量の少ない配合における組成物は加工性が不十分であり、かつ低温特性の点でも改善を要するものであった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】以上に従来技術を説明してきたが、電気自動車をはじめとする将来の自動車用タイヤとして要求される性能は、高度な省燃費特性、充分なグリップ特性、低発熱性、加工性、耐摩耗性、低温特性等を同時に兼ね備えた物性バランスであり、従来技術ではこれを満たすゴム組成物はまだ得られていない。本発明はその要望に応えた、特定のポリマー構造を有す

るゴムと天然ゴムとを組み合わせる使用することにより画期的に省燃費特性、低発熱性、グリップ特性に優れ、加工特性、耐摩耗性、低温特性を向上させたタイヤ用ゴム組成物を提供することを課題とするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、

(A) 下記(a)～(e)の条件を満たす選択部分水添ゴム30～95重量%と天然ゴム70～5重量%とからなる原料ゴム100重量部、(a)ブタジエン含量が97～75wt%、スチレン含量が3～25wt%であり、ブタジエン部のビニル結合含量が20～60%のスチレンーブタジエン共重合体を、(b)ブタジエン部の全水添率が5～50%で、水添ビニル結合含量が5～50wt%であり、水添1, 4結合含量が15wt%以下であって、かつ1, 4結合含量が80～20wt%となるようにブタジエン部二重結合を選択的に部分水添し、(c)分子量分布(Mw/Mn)が1～10、(d)ガラス転移点が-95～-40℃、(e)ムーニー粘度ML₁₊₄(100℃)が30～150である、

(B) 窒素吸着比表面積が40～150m²/gで、DBP吸油量が70～180ml/100gのカーボンブラック55～80重量部、

(C) プロセスオイル5～40重量部、及び

(D) 加硫剤0.1～10重量部

よりなるタイヤトレッド用ゴム組成物である。

【0015】本発明を構成する選択部分水添ゴムは特定構造のスチレンーブタジエン共重合体を選択的かつ部分的に水添することにより得られるものである。選択部分水添ゴムについて、以下に詳しく説明する。

【0016】本発明を構成する選択部分水添重合体の前駆体である水添前の重合体は、ブタジエン含量が97～75重量%、スチレン含量が3～25重量%であるスチレンーブタジエン共重合体であり、特に好ましくは、ブタジエン含量が95～75重量%、スチレン含量が5～25重量%である。ブタジエン含量が75重量%未満では、本発明組成物とした時のゴム弾性が失われ、硬度が上昇し、省燃費性や耐摩耗性や低温特性が低下するので好ましくない。また、上記含量の範囲であればスチレンが共重合体の分子鎖中にランダム、ブロック、また一部ブロック等いずれの連鎖状態で重合していても構わないが、組成物の反発弾性及び低温特性の点でランダム分布が好ましい。

【0017】ブタジエン部の結合様式には、シスー1, 4結合（シス結合）とトランスー1, 4結合（トランス結合）と1, 2結合（ビニル結合）が存在する。ビニル結合含量はシス結合とトランス結合とビニル結合の合計量に対するビニル結合の含量と定義される。本発明を構成する選択部分水添重合体の水添前の重合体中におけるブタジエン部分のビニル結合含量は20～60%に制限される。ビニル結合が60%を越えると本発明組成物の

耐摩耗性が著しく低下してしまい、20%未満では水添ビニル結合量が少なくなり本発明組成物の特長である省燃費特性、低発熱性、グリップ特性、加工性を発現できない。ビニル結合含量は好ましくは20~50%、更に好ましくは25~45%である。ブタジエン部分のビニル結合は、分子鎖内に均一に存在しても、分子鎖に沿って増加あるいは減少してもよい。

【0018】本発明を構成する選択部分水添重合体の水添前の重合体は、前述の特定の構造に該当する物であればその製造方法はいかなるものであってもよい。これら重合体を得る代表的な製造方法を以下に示す。

【0019】水添前のジエン系重合体は、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン等の不活性溶媒中において、重合触媒として n -ブチルリチウム等の有機リチウムないし他のアルカリ金属化合物を用い、必要に応じて助触媒成分として、カリウムブトキシド等のアルコキシド、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ステアリン酸ナトリウム等の有機酸塩を代表例とする有機化合物を用い、更に必要に応じてビニル結合量を調節する化合物として、エーテル、ポリエーテル、第三級アミン、ポリアミン、チオエーテル、ヘキサメチルホスホルトリアミド等の極性有機化合物を用いて、モノマーのブタジエン、場合により更にスチレンを所定の比率で共重合することにより得られる。ビニル結合量は、前記極性有機化合物の添加量及び重合温度によって制御できる。

【0020】前記重合方法において、モノマーの添加方法を調節したり、ビニル結合量を調節する化合物の量、添加方法、重合温度を重合反応の途中で変化させる等の各種重合条件を変えることにより、前記したような分子鎖中において、スチレン含有量やビニル結合量が増加または減少した重合体とすることができる。また、重合においては分子量調節剤として、アセチレン、1, 2-ブタジエン、フルオレン、第一級アミン、第二級アミン等の各種化合物を使用することもできる。

【0021】また、上記で得られる活性末端を有する共重合体鎖を、ハロゲン化珪素化合物、ハロゲン化スズ化合物、ポリエポキシ化合物等の多官能性化合物によって、カップリングするか、あるいはジビニルベンゼン等の分岐剤を重合系に添加することによって、分岐状ないしは放射状あるいは直鎖状の共重合体を得られる。これらのカップリング共重合体は加工性の点で好ましい。更に、ハロゲン化スズ化合物でカップリングした共重合体は加工性、省燃費特性の点で好ましい。ハロゲン化スズ化合物としては四塩化スズ、二塩化ジメチルスズ、二塩化ジブチルスズ、二塩化ジオクチルスズ、三塩化メチルスズ等が用いられる。スズ化合物と重合末端との反応率（カップリング率）は30~100%が好ましく、更に好ましくは35~85%である。

【0022】更に、水添前重合体の活性末端と反応する官能基含有化合物（変性剤）をカップリング剤と併用

し、重合体末端に反応させることも可能である。具体的には、一塩化スズ化合物、カルボニル化合物、アミノ基含有ベンゾフェノン化合物、イソシアナート化合物、フォスフェート化合物等の変性剤が用いられる。好ましくは一塩化スズ化合物で、トリフェニルー塩化スズ、トリメチルー塩化スズ、トリブチルー塩化スズ等である。上記の重合体を得る重合プロセスは、バッチプロセス、連続プロセス、それらの組み合わせのいずれでも用いることができる。

【0023】水添前の重合体は、リチウム触媒を使用する以外の他の重合法、例えばニッケル、コバルト、チタン等の有機化合物と、リチウム、マグネシウム、アルミニウム等の有機金属成分とからなるチグラール系触媒を使用する方法ないしは乳化重合法によるものであっても前述の特定の構造の重合体を得られればいずれの重合体も使用可能である。

【0024】本発明を構成する選択部分水添重合体のブタジエン部の水添率は5~50%であることが必要である。好ましくは5~40%であり、更に好ましくは8~29%である。ブタジエン部の水添率が5%未満では、組成物とした時省燃費特性、低発熱性が発現されず、50%を越えるとカーボンブラックとの反応性が減少するため組成物の強度が減少するので好ましくない。また、水添率5~50%の範囲内であれば、選択部分水添重合体のムーニー粘度は水添前重合体よりも減少し加工性が向上する効果がある。

【0025】加えて、スチレン-ブタジエン共重合体のブタジエン部を水添すると、ビニル結合は水添ビニル結合（ブテン単位）となり、シス結合及びトランス結合は水添1, 4結合（テトラメチレン単位）となる。従って、部分水添スチレン-ブタジエン共重合体はこれら5種類の結合単位とスチレン単位から構成される6元共重合体である。

【0026】これら6種類の結合単位の含量の合計を100wt%として表すと、本発明を構成する選択部分水添重合体は水添ビニル結合含量が5~50wt%、水添1, 4結合含量が15wt%以下、水添されずに残存するシス結合及びトランス結合の合計である1, 4結合含量が80~20wt%であることが必要である。好ましくは、水添ビニル結合含量が5~40wt%、水添1, 4結合含量が10wt%以下、1, 4結合含量が80~30wt%である。更に好ましくは、水添ビニル結合含量が5~25wt%、水添1, 4結合含量が5wt%以下、1, 4結合含量が70~35wt%である。

【0027】水添ビニル結合が5wt%未満では組成物の省燃費特性、低発熱性が発現されず、50wt%を越えると組成物の強度が減少する。水添1, 4結合が20wt%を越えるとムーニー粘度が上昇し加工性が低下し、更に組成物の省燃費特性が発現されず、低温性能が悪化する。1, 4結合含量が80wt%を越えると省燃費特性、

低発熱性が減少し、20wt%未満では良好なゴム弾性が失われるので好ましくない。

【0028】以上に述べたように、本発明を構成する選択部分水添重合体は、ブタジエン部分の全水添率が5～50%で、水添後の水添ビニル結合含量が5～50wt%、水添1,4結合含量が20wt%以下、1,4結合含量が80～20wt%の範囲となるように選択的にブタジエン部を部分水添することにより得られるものである。

【0029】上記の選択部分水添重合体を得るための水添反応の方法及び条件としては、チタンの有機金属化合物単独またはそれとリチウム、マグネシウム、アルミニウムの有機金属化合物とからなる均一触媒を用い、低圧、低温の穏和な条件で水添する方法が好ましい。具体的には、不活性有機溶媒中にてビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライドとアルキルリチウム化合物からなる触媒存在下で水添する方法(特公昭63-4841号公報)、ジ-*p*-トリルビス(η -シクロペンタジエニル)チタニウムなどのジ-アリル置換フェニルビス(η -シクロペンタジエニル)チタニウム化合物を水添触媒とし水添する方法(特公平1-37970号公報)などが挙げられる。これらの触媒系は本発明の選択部分水添ゴムを得るために必要な選択水添性を有している。さらに、少量で水添が可能であり、反応後の触媒残渣を脱灰せずに水添重合体を利用できる利点もある。

【0030】本発明を構成する選択部分水添重合体がスズ化合物によりカップリングした分子鎖構造を有する場合、この触媒系であれば水添前に形成されるスズ-炭素結合を完全に維持したまま水添反応することが可能である。すなわち、他の触媒系で起こる危険性のあるカップリング重合体分子の分解反応を起こすことなく水添することが可能である。これは水添前後の重合体のGPC曲線が水添反応による分子量変化以外の変化がないことから確認される。

【0031】また、この触媒系を用いることにより選択水添が可能であり、選択部分水添重合体を水添前重合体に比べムーニー粘度を低下させることができる。すなわち、水添前に比べ加工性を大幅に改良した部分水添重合体を得ることができる。1,2結合の水添選択率が低いと水添1,4結合含量が増加し、部分水添重合体のムーニー粘度が上昇し加工性も低下するので好ましくない。本発明に用いられる選択部分水添重合体は水添前重合体に比べムーニー粘度 ML_{1+4} (100℃)が5ポイント以上低下したものが加工性と省燃費特性と低発熱性において好ましい。一方、これ以外の触媒を用いる水添方法であっても、上記の効果を発現できるものであれば使用可能である。

【0032】本発明を構成する選択部分水添重合体の重量平均分子量(Mw)は1万～100万、分子量分布(Mw/Mn)は1～10である。好ましくは、Mwは5万～50万、Mw/Mnは1～5である。Mwが10

0万を越えると加工性が著しく劣り、1万以下では水添重合体の強度が低くなる。Mw/Mnが10を越えると低分子成分の存在割合が増加し、本発明組成物の機械的強度、反発弾性、低温特性を低下させるので好ましくない。

【0033】本発明を構成する選択部分水添重合体のT_gは-95～-40℃あることが必要である。好ましくは-90～-50℃である。-40℃を越えると、本発明の組成物の低温特性及び耐摩耗性が不十分となり好ましくない。グリップ特性を重視したタイヤの場合は高いT_gの選択部分水添重合体を、また、省燃費特性を重視したタイヤの場合は低いT_gの選択部分水添重合体を用いることが好ましい。更に、選択部分水添重合体同士、または選択部分水添重合体と他のゴムとの組み合わせによるブレンド系で用いる場合は、高いT_gと低いT_gの重合体を組み合わせて用いることが好ましい。

【0034】本発明を構成する選択部分水添重合体のムーニー粘度 ML_{1+4} (100℃)は30～150であることが必要である。好ましくは、50～150、更に好ましくは65～140である。30未満では組成物の強度、低発熱性が劣り、150を越えるとゴム組成物に混練する際にカーボンブラックの十分な分散が得られない。

【0035】本発明を構成する選択部分水添重合体を得る最も好ましい方法は、水添前重合体を有機リチウム触媒を用いて溶液重合し、得られた重合体溶液をそのまま次の水添反応に用いることであり、工業的に極めて有用である。本発明を構成する選択部分水添重合体は上記で得られた溶液から溶媒を除去し、重合体を単離して得られる。

【0036】本発明のゴム組成物を構成する原料ゴムに、選択部分水添重合体と天然ゴムをブレンドして用いることが加工性、耐摩耗性、及び低温特性を向上させる目的に不可欠な手段である。ブレンド比率は選択部分水添重合体が30～95重量%、天然ゴムが70～5重量%である。選択部分水添重合体が30重量%未満では本発明組成物の特長である省燃費性、低発熱性を発現できず、95重量%を越えると加工性が低下してくるので好ましくない。天然ゴムが5重量%未満では強度、加工性が劣り、70重量%を越えると耐摩耗性が低下し望ましくない。好ましくは選択部分水添重合体が30～80重量%、天然ゴムが70～10重量%である。

【0037】更に必要に応じてブタジエンゴムまたはスチレン-ブタジエンゴムを30重量%以下の量までブレンドして用いることも可能である。ブタジエンゴム及びスチレン-ブタジエンゴムは通常用いられるものであればいかなる種類のものであってもよい。

【0038】本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物を構成するカーボンブラックは、窒素吸着比表面積が40～150m²/g、かつDBP吸油量が70～180ml/

100gのカーボンブラックに限定される。

【0039】好ましくは、窒素吸着比表面積は90~150m²/gであり、DBP吸油量は100~180ml/100gである。窒素吸着比表面積が40m²/g未満では組成物の耐摩耗性が減少し、150m²/gを越えると硬度の上昇、反発弾性の低下が激しくなり、タイヤ用途に使用できない。DBP吸油量が70~180ml/100gの範囲にないカーボンブラックは、組成物の耐摩耗性、硬さ、伸び、加工性、反発弾性の物性バランスを悪化させるために使用できない。具体的な品種としては、SAF、ISAF、HAF、FEFのファーンズブラック等が使用できる。物性的に好ましいのは粒子の小さいカーボンブラックであり、更に小粒子・高凝集タイプ（高表面積・高吸油性）のものはゴムへの分散性もよく、物性・加工性の面で特に好ましい。

【0040】カーボンブラックの量は原料ゴム100重量部に対して55~80重量部必要である。好ましくは55~75重量部である。80重量部を越えると、硬度が高くなり伸びも減少し良好なゴム特性が失われ、55重量部未満では、耐摩耗性及び強度が低下するので好ましくない。

【0041】本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物を構成するプロセスオイルの必要量は、原料ゴム100重量部に対して5~40重量部である。40重量部を越えると本発明の特長である組成物の省燃費特性と低発熱性が発現しなくなるので好ましくなく、5重量部未満では加工性が低下しゴムとカーボンブラック等との混練が極めて困難になり均一な組成物が得られなくなる。プロセスオイルは、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族（アロマチック）系プロセスオイルが用いられる。

【0042】本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物を構成する加硫剤としては、硫黄、塩化硫黄化合物、有機硫黄化合物等が使用できる。加硫剤の必要量は、原料ゴム100重量部に対して0.1~10重量部である。0.1重量部以下及び10重量部を越えると良好なゴム弾性が発現しないので好ましくない。

【0043】その他に、加硫促進剤や架橋剤を併用することも可能である。加硫促進剤としては、グアジニン系、アルデヒド-アミン系、アルデヒド-アンモニウム系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チオ尿素系、チウラム系、ジチオカルバメート系、ザンテート系等の化合物が使用できる。架橋剤としては、有機パーオキサイド化合物及びアゾ化合物等のラジカル発生剤の他、オキシム化合物、ニトロソ化合物、ポリアミン化合物が使用できる。

【0044】また、必要に応じて、補強剤、軟化剤、充填剤、加硫助剤、着色剤、難燃剤、滑剤、発泡剤、可塑剤、加工助剤、酸化防止剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、着色防止剤、接着促進

剤、その他の配合剤等を添加することも可能である。

【0045】必要に応じて添加されるその他の補強剤としては、シリカ、活性炭酸カルシウム等の無機補強剤や、ハイスチレン樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂等の有機補強剤が使用され、これらの無機または有機の補強剤は原料ゴム100重量部に対して80重量部以下で使用される。また、これら補強剤と原料ゴムを結合させるためにシラン系化合物等の接着促進材（カップリング剤）を組み合わせ使用することもできる。充填剤としては、炭酸カルシウム、クレー、タルク、水酸化アルミニウム、ゼオライト、ケイソウ土、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム等が使用できる。

【0046】酸化防止剤ないし老化防止剤としては、ジフェニルアミン系、p-フェニレンジアミン系などのアミン誘導体、キノリン誘導体、ハイドロキノン誘導体、モノフェノール類、ジフェノール類、チオビスフェノール類、ヒンダードフェノール類、亜リン酸エステル類等が使用でき、これらは、原料ゴム100重量部当たり、0.001~10重量部添加され、2種以上を併用することもできる。紫外線防止剤、滑剤、発泡剤、発泡助剤、難燃剤、帯電防止剤、着色防止剤その他のゴム配合薬品は、公知のものをその使用目的に応じて使用することができる。

【0047】本発明の選択部分水添重合体の組成物は、一般にゴム組成物の混合に用いられている各種混合装置、例えば、オープンロール、バンバリーミキサー、ニーダー押出機等によって、原料ゴムと各種配合剤とを混合し、ついで目的の形状に成形した後、加硫される。本発明の選択部分水添重合体の組成物は、その特徴を生かして各種自動車タイヤに好適であり、より具体的にはタイヤのトレッド部、キャップトレッド部、アンダートレッド部に適している。

【0048】

【実施例】以下、実施例、比較例により本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

【0049】参考例

選択部分水添ゴム（S-1）の製法：内容積10リットルの攪拌機付き、ジャケット付きオートクレーブを反応器として用い、n-ヘキサンを4200g、1,3-ブタジエンを720g、スチレンを80g導入後、n-ブチルリチウム/n-ヘキサン溶液（濃度5重量%）8.9ミリリットルとテトラヒドロフラン（THF）をリチウムの25倍モル量添加し、60℃にて重合した。重合終了後ただちに、リチウムの0.125倍モル量の四塩化スズを加え5分間反応させた。メタノールをリチウムに対して0.5倍モル量加え、失活させた。

【0050】水添触媒としてジ-*p*-トリルビス（1-シクロペンタジエニル）チタニウム/シクロヘキサン溶液（濃度1ミリモル/リットル）250ミリリットル

とn-ブチルリチウム溶液（濃度5ミリモル／リットル）50ミリリットルとを0℃、2.0kg/cm²の水素下で混合した溶液を添加し、水素分圧2.5kg/cm²にて3.7モルの水素を供給し30分間反応させた。得られた選択部分水添重合体は、酸化防止剤として2,6-ジ-tert-ブチルヒドロキソトルエンを重合体100部当り0.5部添加して、溶媒を除去した。得られた水添重合体S-1の分析値を表1～表2に示した。

【0051】選択部分水添ゴム（S-2～14、R-1～13）の製法：スチレンモノマーの添加量、ビニル化剤であるTHFの添加量、水素吸収量を変化させる以外はS-1と同じ条件で選択部分水添重合体を得た。

【0052】選択部分水添ゴム（S-15～17、R-16～17）の製法：水添前のスチレン-ブタジエン共重合体を連続重合プロセスで合成した（S-15）、重合後SiCl₄を反応させた（S-16）、SnCl₄反応後トリフェニル塩化スズを反応させた（S-17）以外はS-1と同じ条件で選択部分水添重合体を得た。n-ブチルリチウムを変化させML粘度の高い（R-16）、ML粘度の低い（R-17）選択部分水添重合体を得た。

【0053】選択部分水添ゴム（S-18～19、R-14～15）の製法：内容積10リットルの攪拌機付き、ジャケット付きオートクレーブを反応器として2基直列に連結し、1基目の反応器底部より定量ポンプを用い、ブタジエンを24.9g/分、スチレンを5.1g/分、n-ヘキサンを120g/分、極性物質としてテトラメチルエチレンジアミンを0.018g/分、触媒としてn-ブチルリチウムを0.012g/分の速度でそれぞれ連続的に供給し、反応器内温を100℃に保持した。重合器頭部より重合体溶液を連続的に抜き出し、2基目の反応器に供給した。

【0054】2基目の反応器には、活性重合体1モル当り0.5当量のテトラグリシジル-1,3-ビスアミノシクロヘキサンを添加しカップリング反応させた。得られたポリマー溶液に水添触媒としてジ-p-トリル-ビス（1-シクロペンタジエニル）チタニウム/シクロヘキサン溶液とn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液混合溶液をポリマーに対しチタニウムガ50ppmとなる量を連続的に加え、アトマイザーに導入し、水素圧2.5kg/cm²にて連続的に水添した。酸化防止剤を添加後溶媒を除去し選択部分水添重合体を得た。

【0055】部分水添ゴム（R-18～19）の製法：スチレンモノマーの添加量、THFの添加量を変化させ、カップリング剤にSiCl₄（R-18）、変性剤に4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン（R-19）を用い、ナフテン酸ニッケル/n-ブチルリチウム/THFの水添触媒液にて水添し部分水添重合体を得た。S-2～19、R-1～19の分析値を表1～表2に示した。

【0056】水添前の重合体のスチレン含量、ブタジエン部分のビニル結合含量、重量平均分子量（Mw）、分子量分布（Mw/Mn）及び水添率は、以下に示す方法で測定した。

1) スチレン含量

水添前の重合体をクロロホルム溶液とし、スチレンのフェニル基によるUV254nmの吸収によりスチレン含量[S]（wt%）を測定した。

2) ブタジエン含有量

水添前の重合体がスチレンを含む場合、100%-スチレン含量（wt%）として求めた。

【0057】3) ブタジエン部分のビニル結合含量
水添前の重合体を重クロロホルム溶液とし、FT-NMR（270MHz、日本電子（株）製）にて、¹H-NMRスペクトルを測定し、化学シフト4.7～5.2ppm（シグナルC₀とする）のビニル結合によるプロトン（=CH₂）と、化学シフト5.2～5.8ppm（シグナルD₀とする）の1,4結合によるプロトン（=CH-）の積分強度比より、ビニル結合含量[V]（%）を次の式で計算した。

$$[V] = \{2C_0 / (C_0 + 2D_0)\} \times 100$$

【0058】4) 重量平均分子量及び分子量分布（Mw/Mn）

選択部分水添重合体をTHF溶液とし、GPC（ポンプ：（株）島津製作所製LC-5A、カラム：ポリスチレンゲルHSG-40、50、60各1本、検出器：示差屈折計）にて、クロマトグラムを測定した。標準ポリスチレンのピークの分子量と保持体積との関係の検量線を用い、定法によりポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）を計算して求めた。

【0059】5) 水添率

水添前の重合体を重クロロホルム溶液とし、FT-NMR（270MHz、日本電子（株）製）にて、¹H-NMRスペクトルを測定し、化学シフト4.7～5.2ppm（シグナルC₀とする）のビニル結合によるプロトン（=CH₂）と、化学シフト5.2～5.8ppm（シグナルD₀とする）の1,4結合によるプロトン（=CH-）の積分強度を求めた。

【0060】一方、選択部分水添重合体についても同様に¹H-NMRスペクトルを測定し、化学シフト0.6～1.0ppm（シグナルA₁とする）の水添したビニル結合によるメチルプロトン（-CH₃）、化学シフト4.7～5.2ppm（シグナルC₁とする）の水添されていないビニル結合によるプロトン（=CH₂）、化学シフト5.2～5.8ppm（シグナルD₁とする）の水添されていない1,4結合によるプロトン（=CH-）の積分強度を求め、次のように水添率を計算した。

【0061】まず、

$$p = 3C_0 / (3C_1 + 2A_1),$$

$$A_{11} = p \times A_1,$$

$$C_{11} = p \times C_1$$

$D_{11} = p \times D_1$ とし、ビニル結合部の水添率 [B]

(%) は次の式で計算した。

$$[B] = \{2A_{11} / (2A_{11} + 3C_{11})\} \times 100$$

【0062】1, 4 結合部の水添率 [C] (%) は次の式で計算した。

$$[C] = \{(2D_0 - C_0 - 2D_{11} + C_{11}) / (2D_0 + C_0)\} \times 100$$

ブタジエン部全体の水添率 [A] (%) は次の式で計算した。

$$[A] = \{[V] \times [B] + (100 - [V]) \times [C]\} / 100$$

【0063】選択部分水添重合体中の水添ビニル結合、ビニル結合、水添1, 4結合、1, 4結合の各含量 (wt [配合])

選択部分水添重合体

天然ゴム

カーボンブラック * 1

アロマオイル

亜鉛華

ステアリン酸

老化防止剤 (810NA) * 2

加硫促進剤 (CZ) * 3

硫黄

【0065】* 1 N339: 東海カーボン (株) 製シートKH

窒素吸着比表面積 $9.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、

DBP吸油量が $11.9 \text{ ml} / 100 \text{ g}$

* 2 N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン大内新興化学工業 (株) 製ノクラック 810-NA

* 3 N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド大内新興化学工業 (株) 製ノクラック CZ

【0066】〔混練方法〕バンバリーミキサー (容量 1.7 リットル、温度 160°C) にて選択部分水添重合体にカーボンブラック、アロマオイル、亜鉛華、ステアリン酸、老化防止剤を混練。オープンロール (10 インチ、 80°C) にて硫黄と加硫促進剤を混練。

【0067】〔加硫成型〕組成物を金型に入れ、 160°C のプレスにて20分間加圧加熱し加硫成型した。表3に示した加硫物の各性能は、以下のように測定した。

1) 硬さ: JIS-K-6301、JIS-A 硬さ試験機による。

2) モジュラス、引張強度、破断伸び: JIS-K-6301 引張試験法による。

【0068】3) 反発弾性: JIS-K-6301 によるリュブケ法、試料を 70°C オープン中で1時間予熱後、素早く取り出して測定した。反発弾性は転がり抵抗を表すもので省燃費特性を表す指標となる。数値が大きいほど省燃費特性に優れる。

(%) をそれぞれ、[hv], [v], [hb], [b] とすると、次のように計算できる。

$$[hv] = (100 - [S]) \times [V] \times [B] \div 10000$$

$$[v] = (100 - [S]) \times [V] \div 100 - [hv]$$

$$[hb] = (100 - [S]) \times (100 - [V]) \times [C] \div 10000$$

$$[b] = (100 - [S]) \times (100 - [V]) \div 100 - [hb]$$

【0064】実施例1

選択部分水添重合体 (S-1) を下記に示す配合及び混練方法で混練し、 160°C 、20分加硫成形して、各種物性を測定した。この結果を表3に示した。

60 重量部

40 重量部

68.75 重量部

37.5 重量部

3 重量部

1 重量部

1 重量部

1.38 重量部

1.75 重量部

【0069】4) 発熱性: グッドリッチ発熱; グッドリッチフレクソメーターを使用し、荷重24ポンド、変位0.225インチ、スタート 50°C 、回転数1800rpmの条件で試験を行い、20分後の上昇温度差にて表した。数値が小さいほど低発熱性であり好ましい。

【0070】5) ウェットスキッド抵抗: スタンレー・ロンドンのポータブル・スキッドテスターを使用し、路面としてセイフティー・ウオーク (スリー・エム社製) を使用してASTM E303-83の方法に従い測定した。濡れた路面でのグリップ特性の指標であり数値が大きいほど好ましい。

【0071】6) 加工性: オープンロールでのゴム組成物のまとまり性を目視で判定した。結果を以下のように表した。

○: 良好 △: やや劣る ×: 劣悪

また、配合物ムーニー粘度 ML_{1+4} (100°C) も測定した。数値が80を越えると加工しにくくなり、また小さすぎるものも扱い難くなる。

【0072】7) 耐摩耗性: ASTM D2228-83に従い、ピコ摩耗試験機を用いて測定した。結果は相対値で表し、数値が大きいほど耐摩耗性が良好である。

8) 低温特性: アイススキッド抵抗をスタンレー・ロンドンのポータブル・スキッドテスターを使用し、路面として氷を使用してASTM E303-83の方法に従い測定した。

【0073】実施例2~12、比較例1~13

選択部分水添重合体 (S-2~17, R-1~19) を用いた以外は実施例1と同じ条件にて重合体組成物を得た後、各種物性を測定し表3に示した。

【0074】実施例18~24、比較例18~20

表4に示した配合組成でゴム組成物を得た。これらの物性結果を表5に示した。

【0075】実施例25~31、比較例21~25

表6に示した配合組成でゴム組成物を得た。これらの物性を表7に示した。

【0076】実施例32~34、比較例26~29

表8に示した配合組成でゴム組成物を得た。これらの物性を表9に示した。

【0077】

【表1】

表1-1

No	水添前重合体				
	スチレン含量 (wt%)	ブタジエン部 ビニル結合量 (%)	カップリング剤	カップ リング率 (%)	ML ₁₊₄ (100℃)
R-1	10	13	SnCl ₄	55	90
S-1	10	25	SnCl ₄	54	94
S-2	10	40	SnCl ₄	50	110
S-3	10	50	SnCl ₄	54	113
R-2	10	70	SnCl ₄	52	109
S-4	20	30	SnCl ₄	53	95
S-5	23	33	SnCl ₄	55	111
S-6	23	45	SnCl ₄	53	108
S-7	20	55	SnCl ₄	52	110
R-3	20	65	SnCl ₄	56	104
S-8	5	25	SnCl ₄	55	102
S-9	5	45	SnCl ₄	59	105
S-10	5	55	SnCl ₄	50	100
R-4	30	40	SnCl ₄	52	107
R-5	27	35	SnCl ₄	59	100
R-6	0	13	SnCl ₄	60	106
R-7	0	25	SnCl ₄	57	99
R-8	0	40	SnCl ₄	55	107

【0078】

【表2】

表1-2

No	水添前重合体				
	スチレン含量 (wt%)	ブタジエン部 ビニル結合量 (%)	カップリング剤	カップ リング率 (%)	ML ₁₊₄ (100℃)
R-9	10	41	SnCl ₄	54	98
R-10	10	40	SnCl ₄	52	99
S-11	10	42	SnCl ₄	55	102
S-12	10	40	SnCl ₄	54	105
S-13	10	40	SnCl ₄	53	100
S-14	10	41	SnCl ₄	55	107
R-11	10	39	SnCl ₄	54	111
R-12	10	60	SnCl ₄	52	107
R-13	10	59	SnCl ₄	53	109
S-15	10	39	なし	0	115
S-16	10	41	SiCl ₄	52	101
S-17	10	40	SnCl ₄ + 活性剤	50	104
R-14	15	35	TGAMH *1	40	130
S-18	15	35	TGAMH *1	40	130
S-19	15	35	TGAMH *1	40	130
R-15	15	35	TGAMH *1	40	130
R-16	10	42	SnCl ₄	51	183
R-17	10	40	SnCl ₄	50	82
R-18	20	40	SiCl ₄	50	95
R-19	20	40	ABP *2	52	98

*1 TGAMH: テトラグリシジル-1, 3-ビス(アミノ)メチルシクロヘキサン

*2 ABP: 4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン

【0079】

【表3】

表2-1

No.	ブタジエン部の全水添率 (%)	選択部分水添重合体 結合単位の組織 (wt%)				分子量分布 Mw/Mn	ガラス転移点 (°C)	ML ₁₊₄ (100°C)
		非水添単位		水添単位				
		ビニル結合	1,4結合	水添ビニル結合	水添1,4結合			
R-1	20	3	69	9	9	1.6	-90	89
S-1	25	6	61	16	6	1.5	-82	87
S-2	25	16	51	20	3	1.5	-69	94
S-3	29	22	42	23	3	1.5	-60	95
R-2	30	36	27	27	0	1.7	-37	90
S-4	25	8	52	16	4	1.6	-68	85
S-5	28	8	47	17	4	1.7	-62	86
S-6	25	17	41	18	1	1.5	-50	94
S-7	28	22	36	22	0	1.5	-44	92
R-3	40	23	25	29	3	1.6	-34	85
S-8	10	15	70	9	1	1.5	-85	92
S-9	10	33	53	10	0	1.7	-67	95
S-10	25	29	42	23	1	1.7	-59	86
R-4	25	13	40	15	2	1.6	-46	94
R-5	35	8	40	18	8	1.7	-56	90
R-6	15	4	81	9	6	1.8	-97	98
R-7	20	9	71	16	4	1.6	-89	89
R-8	25	18	57	22	3	1.6	-77	91

[0080]

[表4]

表2-2

No.	ブタジエン部の全水添率 (%)	選択部分水添重合体 結合単位の組織 (wt%)				分子量分布 Mw/Mn	ガラス転移点 (℃)	ML ₁₊₄ (100℃)
		非水添単位		水添単位				
		ビニル結合	1,4結合	水添ビニル結合	水添1,4結合			
R-9	0	37	53	0	0	1.6	-65	98
R-10	3	33	54	3	0	1.7	-67	98
S-11	15	25	52	13	0	1.7	-68	95
S-12	25	16	51	20	3	1.5	-69	89
S-13	31	13	49	23	5	1.7	-70	90
S-14	45	6	44	31	9	1.6	-71	89
R-11	60	2	34	33	21	1.7	-75	91
R-12	59	17	20	37	16	1.6	-53	87
R-13	79	6	13	47	24	1.6	-57	90
S-15	25	15	52	20	2	2.7	-70	100
S-16	26	16	50	21	3	1.7	-69	86
S-17	25	16	51	20	3	1.4	-69	89
R-14	0	30	55	0	0	1.7	-66	89
S-18	25	12	52	18	3	1.5	-69	87
S-19	40	4	47	26	8	1.6	-71	88
R-15	60	1	33	29	22	1.6	-73	90
R-16	25	17	50	21	2	1.6	-68	165
R-17	24	16	52	20	2	1.5	-69	25
R-18	45	18	26	14	22	2.0	-62	93
R-19	35	21	31	11	17	1.4	-60	98

[0081]

[表5]

表3-1

	選 択 部 分 水添重合体	硬さ (JIS-A)	引張強度 (kg f / cm ²)	伸び (%)	リュブケ反発 弾性 70℃ (%)
比較例1	R-1	65	266	580	62
実施例1	S-1	64	233	560	64
実施例2	S-2	64	246	560	63
実施例3	S-3	62	214	540	61
比較例2	R-2	61	194	480	57
実施例4	S-4	67	242	570	62
実施例5	S-5	66	258	570	62
実施例6	S-6	66	254	560	61
実施例7	S-7	65	237	550	59
比較例3	R-3	63	209	500	53
実施例8	S-8	66	212	570	64
実施例9	S-9	65	204	580	62
実施例10	S-10	62	198	560	61
比較例4	R-4	70	248	580	57
比較例5	R-5	69	251	560	59
比較例6	R-6	64	187	540	63
比較例7	R-7	62	171	540	63
比較例8	R-8	59	165	550	60

【0082】

【表6】

表3-2

	発熱性 ΔT ($^{\circ}C$)	ウェット スキッド性	配合物 ML_{1+4} ($100^{\circ}C$)	耐摩 耗性 (指数)	アイス スキッド (指数)
比較例1	33	59	71	160	130
実施例1	33	63	68	142	137
実施例2	32	68	75	110	124
実施例3	32	71	76	96	116
比較例2	36	74	71	73	87
実施例4	33	70	67	113	122
実施例5	33	71	58	108	118
実施例6	33	73	56	98	114
実施例7	32	76	53	80	100
比較例3	38	82	66	45	40
実施例8	32	60	64	145	125
実施例9	31	68	63	113	122
実施例10	32	71	68	97	115
比較例4	37	76	76	79	81
比較例5	36	72	70	85	83
比較例6	34	56	72	144	135
比較例7	34	58	69	134	130
比較例8	35	64	73	127	106

【0083】

【表7】

表3-3

	選 択 部 分 水添重合体	硬さ (JIS-A)	引張強度 (kg f / cm ²)	伸び (%)	リュブケ反発 弾性 70℃ (%)
比較例9	R-9	61	244	560	59
比較例10	R-10	61	245	570	59
実施例11	S-11	61	237	550	63
実施例12	S-12	62	228	540	63
実施例13	S-13	62	225	530	62
実施例14	S-14	63	220	520	62
比較例11	R-11	67	207	490	59
比較例12	R-12	66	191	450	55
比較例13	R-13	69	180	440	55
実施例15	S-15	62	225	440	62
実施例16	S-16	62	218	460	62
実施例17	S-17	63	235	530	65
比較例14	R-16	66	189	490	61
比較例15	R-17	64	171	510	56
比較例16	R-18	66	247	530	57
比較例17	R-19	66	245	520	56

【0084】

【表8】

表3-4

	発 熱 性 ΔT (℃)	ウェット スキッド性	配 合 物 ML (100℃)	耐 摩 性 耗 性 (指数)	アイ ス スキッド (指数)
比較例9	40	66	78	100	113
比較例10	38	66	78	99	115
実施例11	35	68	78	107	120
実施例12	33	68	71	110	124
実施例13	33	68	71	107	119
実施例14	33	68	71	104	114
比較例11	33	67	73	96	103
比較例12	33	75	70	71	93
比較例13	33	75	72	60	83
実施例15	33	69	85	112	127
実施例16	33	68	78	109	125
実施例17	31	68	83	118	130
比較例14	33	64	128	102	116
比較例15	40	65	40	103	117
比較例16	36	72	91	100	90
比較例17	37	72	88	102	88

【0085】

【表9】

表3-5

(配 合)	(重量部)
選択部分水添重合体	60
天 然 ゴ ム	40
カーボンブラック N339	68.75
アロマオイル	37.5
亜鉛華	3
ステアリン酸	1
老化防止剤 (N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)	1
加硫促進剤 (N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)	1.38
硫 黄	1.75

【0086】

【表10】

表4

	選 択 部 分 水添重合体		天然ゴム	カーボンブラック		アロマ オイル
	S-2	S-5		N339	GFF*3	
比較例18	100	—	—	68.75	—	37.5
実施例18	80	—	20	68.75	—	37.5
実施例19	—	80	20	68.75	—	37.5
実施例20	60	—	40	68.75	—	37.5
実施例21	—	60	40	68.75	—	37.5
実施例22	60	—	20	68.75	—	37.5
実施例23	—	60	20	68.75	—	37.5
比較例19	20	—	80	68.75	—	37.5
比較例20	60	—	40	—	68.75	37.5
実施例24	60	—	40	62.50	—	25

【その他の配合剤】

(重量部)

亜鉛華	3
ステアリン酸	1
老化防止剤 (N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)	1
加硫促進剤 (N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)	1.38
硫 黄	1.75

*3 GPF (東海カーボン機製 シーストV)

窒素吸着比表面積 27m²/g、

DBP吸油量 87ml/100g

【0087】

【表11】

表 5

	硬 さ (JIS-A)	引張強度 (kg f/cm ²)	伸び (%)	リュプケ 反発弾性 70℃ (%)	発熱性 Δ T (℃)	ウェッ トスキ ッド性	耐摩 耗性 (指数)	アイスス キッド性 (指数)	加 工 性
比較例18	67	170	450	65	32	68	94	82	△
実施例18	65	220	500	64	32	68	101	96	○
実施例19	67	230	510	63	33	72	102	100	○
実施例20	64	240	560	63	32	68	100	100	○
実施例21	66	250	560	61	33	72	101	98	○
実施例22	65	200	480	62	30	67	104	100	○
実施例23	64	190	470	61	30	68	104	98	○
比較例19	63	280	570	57	32	67	90	100	○
比較例20	60	140	450	58	35	61	88	84	○
実施例24	68	260	510	60	33	67	101	100	○

[0088]

[表12]

表6

	選択部分水添重合体		天然ゴム	カーボン ブラック N 339	アロマ オイル
	S-18	R-14			
比較例21	100	—	0	68.75	37.5
比較例22	97	—	3	68.75	37.5
実施例25	93	—	7	68.75	37.5
実施例26	90	—	10	68.75	37.5
実施例27	80	—	20	68.75	37.5
実施例28	60	—	40	68.75	37.5
実施例29	40	—	60	68.75	37.5
実施例30	30	—	70	68.75	37.5
実施例31	20	—	80	68.75	37.5
比較例23	0	—	100	68.75	37.5
比較例24	—	60	40	68.75	37.5
比較例25	—	100	0	68.75	37.5

[その他の配合剤]

(重量部)

亜鉛華

3

ステアリン酸

1

老化防止剤

1

(N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)

加硫促進剤

1.38

(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)

硫黄

1.75

[0089]

【表13】

表 7

	組成物 ML ₁₊₄ (100℃)	硬 さ (JIS-A)	引 張 強 度 (kgf/cm ²)	伸び (%)	リュブケ 反発弾性 70℃ (%)	発熱性 ΔT (℃)	ウェット スキッド 性	耐摩 耗性 (指数)	アイ ス スキッド (指数)
比較例21	95	68	178	450	62	33	69	105	100
比較例22	94	68	185	500	62	33	69	105	105
実施例25	90	67	201	510	62	33	68	103	110
実施例26	88	67	215	560	62	33	68	103	113
実施例27	84	66	223	560	61	33	68	100	117
実施例28	75	65	238	480	61	33	68	98	120
実施例29	70	65	243	470	60	33	68	93	123
実施例30	65	65	255	570	58	33	67	88	125
実施例31	60	64	260	450	56	35	67	84	128
比較例23	50	64	285	510	55	35	66	80	130
比較例24	85	65	230	450	55	36	67	90	113
比較例25	105	67	174	480	58	37	66	100	100

[0090]

【表14】

表 8

	選 択 部 分 水 添 重 合 体			天然 ゴム	カーボン ブラック N375 *1	アロマ チック オイル	亜鉛華	ステア リン酸	老 化 防止剤 3C *2	加 硫 促進剤 HS *3	硫黄
	S-18	S-19	R-15								
比較例26	60	—	—	40	50	5	3	1	1	1.2	1.8
比較例27	60	—	—	40	50	25	3	1	1	1.2	1.8
実施例32	60	—	—	40	58	25	3	1	1	1.2	1.9
実施例33	60	—	—	40	65	30	3	1	1	1.3	2.0
実施例34	60	—	—	40	75	40	3	1	1	1.4	2.1
比較例28	60	—	—	40	85	40	3	1	1	1.4	2.2
比較例29	60	—	—	40	75	50	3	1	1	1.4	2.2
実施例35	—	60	—	40	65	30	3	1	1	1.3	2.0
比較例30	—	—	60	40	65	30	3	1	1	1.3	2.0

*1 窒素吸着比表面積 100 ml/g、

D B P 吸油量 114ml/100g (昭和キャボット機製ショウブラックN375)

*2 N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン

*3 N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

[0091]

【表15】

表 9

	組成物 ML ₁₊₄ (100℃)	硬 さ (JIS-A)	引 張 強 度 (kgf/cm ²)	伸び (%)	リユベケ 反発弾性 70℃ (%)	発熱性 ΔT (℃)	ウェットス キッド性 #1 (指 数)	アイススキ ッド性 #2 (指 数)	耐摩耗 性 #3 (指 数)
比較例26	103	72	255	340	65	33	94	80	100
比較例27	65	60	233	540	63	33	98	98	80
実施例32	83	64	255	480	65	30	100	104	97
実施例33	77	64	258	510	63	31	100	100	100
実施例34	75	64	243	490	60	32	103	98	110
比較例28	92	69	251	430	56	37	104	82	108
比較例29	66	59	224	560	54	38	102	91	83
実施例35	75	64	242	490	64	30	100	100	99
比較例30	83	59	190	340	55	37	94	90	88

* 1 実施例33を 100とした指数で表示、指数の大きいものほど性能が良好。

* 2 実施例33を 100とした指数で表示、指数の大きいものほど性能が良好。

* 3 実施例33を 100とした指数で表示、指数の大きいものほど性能が良好。

【0092】

【発明の効果】本発明の部分水添の選択性を特定した選択部分水添重合体を用いることにより、省燃費特性、低発熱性、グリップ特性、加工性に極めて優れ、耐摩耗

性、低温特性に優れたタイヤトレッド用ゴム組成物が提供される。このタイヤ用ゴム組成物は、高度の燃費特性を必要とする自動車用タイヤの材料として有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

C 08 K 5/01

C 08 L 9/06

識別記号

K C Z

L B D

庁内整理番号

F I

技術表示箇所